

**PAT-NO:** JP411288705A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 11288705 A  
**TITLE:** LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

**PUBN-DATE:** October 19, 1999

**INVENTOR-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
KAWAMOTO, KOJI N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

**NAME** **COUNTRY**  
TOYOTA MOTOR CORP N/A

**APPL-NO:** JP10087533

**APPL-DATE:** March 31, 1998

**INT-CL (IPC):** H01M004/02 , H01M004/58 , H01M010/40

**ABSTRACT:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium ion secondary battery inhibiting lowering of capacity caused by irreversible capacity.

**SOLUTION:** A lithium containing material is mixed in a carbon material composing a negative electrode, and lithium ions uninvolved with the initial charging are held in the negative electrode in advance. When the battery is charged in this state, the lithium ions accepted to the negative electrode from the positive electrode can be absolutely discharged because of existence of the lithium ions added in advance, even though the ions are fixed to the negative electrode as irreversible capacity when discharged. Also after the second cycle of the charging, the lithium ions are moved between the positive electrode and the negative electrode, with the lithium ions fixed to the negative electrode as the irreversible capacity being made up with the lithium ions added to the negative electrode in advance. Consequently, lowering of effective capacity of the lithium ion secondary battery can be inhibited.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-288705

(43)公開日 平成11年(1999)10月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平10-87533

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日 平成10年(1998)3月31日

(72)発明者 川本 浩二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

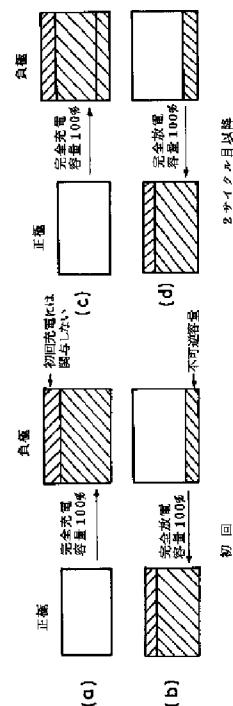
(74)代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54)【発明の名称】 リチウムイオン2次電池

(57)【要約】

【課題】 不可逆容量による容量の低下を抑制できるリチウムイオン2次電池を提供する。

【解決手段】 負極を構成する炭素材料にリチウム含有物質を混入させ、初回充電には関与しないリチウムイオンを予め負極に持たせておく。この状態で充電した場合、正極から負極に受け入れたリチウムイオンは、放電時において不可逆容量分負極に固定されても、予め添加しておいたリチウムイオンがあるので、受け入れたリチウムイオンを100%放出することができる。また、2サイクル目以降においても、負極に不可逆容量として固定された分が予め負極に添加されていたリチウムイオンによって補われた状態で正極と負極間でリチウムイオンの移動が起こるので、リチウムイオン2次電池の有効容量の低下を抑制できる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料とリチウム含有物質とからなる負極を有することを特徴とするリチウムイオン2次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン2次電池、特にリチウムイオン2次電池の負極の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、リチウムイオン2次電池の負極には炭素材料が用いられている。特開平5-29019号公報にも、負極に炭素質材料を用いたリチウムイオン2次電池の例が開示されている。本従来例では、リチウムイオン2次電池の充放電効率を向上させるために、電解液として少なくとも1種類以上の第三アミンを含み、かつその三置換基のうち少なくとも1つ以上が炭素数2以上であるものを使用することが開示されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記従来例のように負極として炭素材料を用いた場合には、特に初回の充電時に炭素材料の表面に皮膜が形成されたり、炭素材料中にインターカレートされたリチウムの一部が放電時に放出されない等の理由により不可逆容量が生じる。このため、その不可逆容量分だけ可逆なリチウムイオンの量が減少し、リチウムイオン2次電池の容量が低下するという問題があった。

【0004】このような容量の低下は、以下のような理由によると考えられる。図2(a)、(b)、(c)、(d)には、リチウムイオン2次電池の充電及び放電の様子の説明図が示される。初回充電時には、図2(a)に示されるように、正極から負極にリチウムイオンが移動し、電極の容量として100%の充電が行われる。次に、図2(b)に示されるように、初回の放電時には、前述したように負極に不可逆容量が存在するので、これを例えば20%とした場合に、正極に戻るリチウムイオンの量が充電量の80%に減少する。このため、放電容量が20%減少したことになる。次に、図2(c)に示されるように、2サイクル目以降の充電時には、正極に戻っていた初期の80%のリチウムイオンが負極に移動し、充電容量としては見かけ上100%となる。これを放電させた場合には、図2(d)に示されるように、初回と同様に80%の放電容量となる。このように、不可逆容量が存在するために、実際に正極、負極間で移動しているリチウムイオンの量は実際に存在しているリチウムイオンの量から不可逆容量分を差し引いた量となる。これにより、有効な容量が減少することになる。

【0005】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされたものであり、その目的は、不可逆容量による容量の低下

を抑制できるリチウムイオン2次電池を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、リチウムイオン2次電池であって、炭素材料とリチウム含有物質とからなる負極を有することを特徴とする。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態（以下実施形態という）を、図面にしたがって説明する。

【0008】前述したように、主として初回充電時に負極で生じる不可逆容量のために、リチウムイオン2次電池の有効容量が低下している。そこで、この不可逆容量を補うことができれば、不可逆容量に基づく容量の低下を抑制することができる。本発明者らは、負極に使用される炭素材料にリチウム含有物質を混入させることにより、上記不可逆容量に相当する有効容量の低下を補えることを見いだした。すなわち、予め負極側の炭素材料にLiAl等の合金や $Li_{3-x}Co_xN$ 等のリチウム窒化物を混入させておけば、不可逆容量として消費されるリチウムイオンを補うことができる。

【0009】図1(a)、(b)、(c)、(d)には、本発明に係るリチウムイオン2次電池に使用される正極及び負極の充放電の様子の説明図が示される。図1(a)において、負極には、上述したようなリチウム含有物質を炭素材料に混入させ、初回充電には関与しないリチウムイオンを予め持たせておく。この状態で充電を行うと、正極から負極にリチウムイオンが移動し、正極の容量として100%の充電が行われる。この場合、負極には正極からのリチウムイオンと予め補われたリチウムイオンとが存在している。次に、図1(b)に示されるように、上記充電状態から放電させていくと、負極には不可逆容量分だけリチウムイオンが残るが、予めリチウムイオンを補っていたので、結果的に正極から受け入れたリチウムイオンと同量のリチウムイオンを正極に対して放出できる。これにより、不可逆容量によって減少する有効容量を補うことができる。

【0010】また、図1(c)に示されるように、2サイクル目以降における充電時にも、正極から負極へはリチウムイオンが正極容量の100%分移動し、図1(d)に示されるように、放電時にも正極から受け入れたすべてのリチウムイオンを負極から放出することができる。2サイクル目以降においても不可逆容量分は負極に固定されたままであるが、予め添加しておいたリチウムイオンが正極と負極間を移動可能であり、不可逆容量分を補うことができるからである。

【0011】以上のようにして、予め負極に不可逆容量分だけリチウムイオンを補っておけば、不可逆容量として負極に固定されるリチウムイオンが存在しても、正極、負極間で移動するリチウムイオンの量が減ることが

ない。したがって、リチウムイオン2次電池の有効容量の低下を抑制することができる。

【0012】なお、負極に炭素材料とともに混入される物質としては、 $\text{LiAl}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ 等があるが、これらは、放電時に正極 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}$ において $x \leq 1$ となる範囲で添加される。 $x > 1$ では立方晶から正方晶へヤーンテラー転移が起きて、サイクル特性が劣化するためである。負極に混入するリチウム含有物質としては、 $\text{LiAl}$ の他、 $\text{LiAg}$ 、 $\text{LiSn}$ 等があり、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ の他、 $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Cu}_x\text{N}$ 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Mn}_x\text{N}$ 等がある。

【0013】以下に、本発明に係るリチウムイオン2次電池の実施例を説明する。

【0014】実施例. アルミニウム箔上に $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ：PVDF＝95：5の混合物を、目付量20mg/cm<sup>2</sup>となるように印刷し、乾燥させ正極を作製した。この場合のPVDFは結着剤である。また、この正極としてアルミニウム箔上に印刷する面積は5×5cm<sup>2</sup>とした。

【0015】また、銅箔上に天然黒鉛：LiAl：PV\*20

負極活物質	初回充電容量	初回放電容量
天然黒鉛のみ	57mAh	45mAh
天然黒鉛+LiAl	57mAh	56mAh
天然黒鉛+ $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$	57mAh	56mAh

表1からわかるように、負極活物質として天然黒鉛のみを使用したものに比べ、天然黒鉛にLiAlを混入させたもの及び $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ を混入させた本発明に係る実施例は、いずれも初回の放電容量を初回の充電容量とほぼ同じ数値とすることができた。これにより、本発明に係るリチウムイオン2次電池では、不可逆容量による有効容量の低下を抑制できることがわかった。

【0020】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、※

\*DF＝85：7：8の混合物を、目付量10mg/cm<sup>2</sup>となるように印刷し、乾燥させて負極を作製した。この場合の面積は正極と同じとした。

【0016】このようにして作製した正極及び負極をPE製のセパレータを介して対向配置し、電解液としてEC：DEC＝1：1の溶液に1mol-LiBF<sub>4</sub>を溶解させたものを含浸させ、リチウムイオン2次電池を作製した。

【0017】また、他の実施例として、銅箔上に天然黒鉛： $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ：PVDF＝87：5：8の混合物を、目付量10mg/cm<sup>2</sup>となるように印刷し、乾燥させて負極とし、これを上述と同じ正極とともに、上述のようにPE製のセパレータを介し対向配置して上述と同じ電解液を含浸させた。

【0018】以上2つの実施例について、負極活物質として天然黒鉛のみを使用した比較例とともに容量の測定を行った。この結果が表1に示される。

【0019】

【表1】

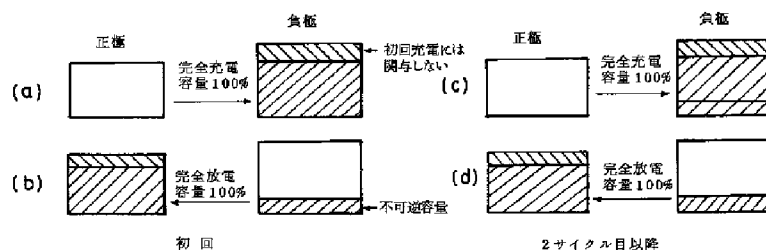
※負極に混合されたリチウム含有物質により、充放電サイクルの初期に生じる不可逆容量を補うことができるので、リチウムイオン2次電池の不可逆容量に基づく有効容量の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るリチウムイオン2次電池の充放電の様子の説明図である。

【図2】 従来におけるリチウムイオン2次電池の充放電の様子説明図である。

【図1】



【図2】

